



特 許 願 (85)

昭和 48 年 5 月 20 日

特許庁長官殿

1 発明の名称

窒化ガリウム結晶の成長方法

2 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 松 下 正 治
(ほか1名)

3 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 松 下 正 治

4 代理人

〒 571
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男
(ほか1名)
(連絡先 電話0620453-3111 特許分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面
- (3) 委 任 状
- (4) 願 書 副 本



1 通
1 通
1 通
1 通

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-149270

④ 公開日 昭 50.(1975) 11.29

② 特願昭 49-57188

② 出願日 昭 49.(1974) 5.20

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 2126 4A

6603 57
6962 57
6962 57

⑤ 日本分類

99(5)B15
99(5)A02
99(5)A2
13(7)D522

⑤ Int.Cl²

B01J 17/20
H01L 21/208

1. 発明の名称

窒化ガリウム結晶の成長方法

2. 特許請求の範囲

アンモニア雰囲気中で原料物を含む溶液の冷却または同溶液に温度勾配を付けて液相から窒化ガリウム結晶を成長させるに際し、インジウムを溶媒として用いることを特徴とする窒化ガリウム結晶の成長方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、窒化ガリウム(GaN)結晶の成長方法に関する。

インジウム・ガリウムが広く、青色発光素子用材料として有望視されているⅢ-V族化合物半導体 GaN の単結晶作製には、従来 Ga-HCl-NH₃ 系液相不純化法による方法が主に採られていた。しかし、発光素子用材料として用いられている他のⅢ-V族化合物半導体と同様に、不純物濃度を制御し、欠陥の少ない良質の結晶を得るためには液相結晶成長が最も有効である。ところが、他の Ga と V

族元素の化合物半導体の液相結晶成長で用いられているように、Ga を溶媒とする方法は、GaN の結晶成長の場合は次のような難点があるため実用化されていない。

① Ga に対する GaN の溶解度は、通常の液相成長の温度(1200℃以下)ではきわめて低く、液相溶液の冷却による方法では GaN はほとんど成長しない。また、溶液に温度勾配を付けて液相成長の温度より低温部で結晶成長させる方法では、利用できる大きさの結晶を得るのにきわめて長時間を要する。

② しかも、Ga に対する GaN の溶解度を上げるために、温度をさらに上げると、GaN は分解する。この分解を抑えるためには NH₃ 雰囲気が必要である。

③ しかし、高温高濃度 NH₃ 雰囲気中では、溶媒の Ga が NH₃ と反応し多結晶 GaN が急速に成長し溶媒が残らず大きな GaN 単結晶は成長しない。したがって、本発明の目的は、これらの難点を解決し、液相より GaN の単結晶が成長できる方法

を提供することにある。

発明者は、種々検討を重ねた結果、 NH_3 雰囲気中で In に対する GaN の溶解度が、同一温度における Ga に対する GaN のそれよりきわめて大きいという事実を見い出し、 NH_3 雰囲気中で In を溶媒とすることによる液相からの GaN 単結晶の成長方法を発明した。以下その方法を実施例により詳細に説明する。

実施例 1

よく磨いた石英反応管 1 を用い、雰囲気ガスとしては NH_3 ガスを 0.2 L/min 、 Ar を 1 L/min 流す。石英反応管 1 中のグラファイト製基板ホルダー 2 上にグラファイト製ポート 3 を置き、同ポート 3 に In を約 5 g と GaN 粉末または液を約 100 mg を入れる。外部加熱器 4 により In 溶融を 1200°C に 1 時間保ったのも、上記ポート 3 を移動させて前記ホルダー 2 上に設置した基板 5 上に上記 In 溶融をかぶせる。その後上記の外部加熱器 4 を調節し、温度を $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却し、上記基板 5 上に GaN 単結晶を成長させる。基板 5 としてはサファイアまたは

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の GaN 液相成長装置の一実施例の構成概略図、第 2 図は本発明の GaN 液相成長装置の他の実施例の構成概略図、第 3 図は同装置における石英反応管の温度分布図である。

1……石英反応管、2……基板ホルダー、3……ポート、4……加熱器、5…… In-GaN 溶液、6……基板、7……石英反応管、8……石英ろつ度、9…… In-GaN 溶液、10…… GaN 結晶。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか 1 名

特開 昭 50-149270(2)

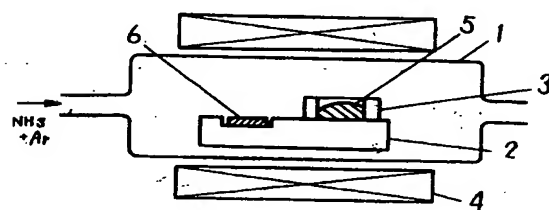
は気相成長法によりサファイア上に成長した GaN を用いる。100 分間の成長で厚さ約 $10 \mu\text{m}$ の透明成長層を得た。不純物を添加しない場合、 n 型でキャリア濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の GaN 成長層が得られた。

実施例 2

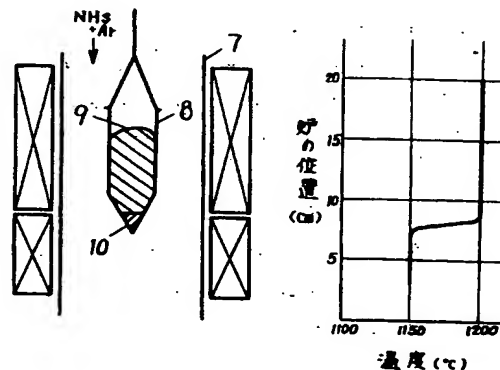
たて磨いた石英反応管 7 を用い、 NH_3 ガスを 0.2 L/min 、 Ar を 1 L/min を流す。直径 10 mm で底を細くした石英ろつ度 8 上に約 5 g の In と約 100 mg の GaN 粉末 9 を入れ上記石英反応管 7 中につるす。外部加熱器 4 により上記石英反応管 7 中の温度分布が第 3 図のようになるように加熱し、しかもろつ度のろつ度を上部より 1 mm 毎の速度で低下させてゆき底部より GaN の単結晶 10 を成長させる。数時間の成長で無隙がかった透明の結晶が得られた。

なお、上記実施例では In を溶媒とする液相成長の例を説明したが、溶媒としては In を約 80% 以上含む合金であればよい。例えば In-Al 、 In-Ga 、 In-Ge 、 In-Si 、 In-Sn をどでも同様の成長が可能である。

第 1 図



第 2 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社内
井 上 義 雄

(2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社内
(6152) 弁理士 栗野重孝



[Name of the Document] Specification

[1. Title of the Invention]

METHOD OF GROWING GALLIUM NITRIDE CRYSTAL

[2. Claim]

A method of growing a gallium nitride crystal, comprising the steps of:

cooling a solution containing a composition therein in an atmosphere of ammonia or establishing a thermal gradient in the solution; and

using indium as a solvent.

[3. Detailed Description of the Invention]

The present invention generally relates to a method of growing a gallium nitride (GaN) crystal.

A III - V based composition semiconductor GaN having a wide band gap holds promise as a material for blue light emitting device. In order to manufacture a GaN monocrystal, a method according to a Ga-HCl-NH₃ gas-phase disproportionation process is conventionally adopted. In the same manner as the other III - V based composition semiconductor used as a material for light emitting device, however, a liquid-phase crystal growth is most favorable to obtain a high quality crystal with less defect by controlling impurity concentration. However, as for a method used to grow liquid-phase crystal of Ga and V based composition semiconductor in which Ga is used as a solvent is not put into practical use in a case of growing GaN crystal since the method includes difficulties described below:

① The solubility of GaN to Ga is extremely low in a temperature (lower than 1200 °C) for a normal liquid-phase crystal growth. Hence, GaN hardly grows in a method of cooling saturated solution. Further, in the method of establishing a thermal gradient in the solution so as to grow a crystal at a lower temperature part according to a

difference of the solubility, an extremely long time is necessary to obtain a crystal having a size sufficient for use.

② If the temperature is further raised to increase the solubility of GaN to Ga, GaN decomposes. In order to prevent GaN from decomposing, an atmosphere of NH_3 is necessary.

③ However, in the atmosphere of a high temperature and high density of NH_3 , the solvent Ga reacts with NH_3 so that polycrystal GaN rapidly grows, whereas, large monocrystal GaN hardly grows since the solution is used up to grow the polycrystal GaN.

Accordingly, an object of the present invention is to provide a method eliminating the above described difficulties in which a GaN monocrystal is grown from liquid phase.

As a result of a variety of experiments, the inventor found a fact in that the solubility of GaN to In in the atmosphere of NH_3 is extremely greater than that of GaN to Ga at the same temperature. Thus, a method is provided of growing GaN monocrystal from liquid phase by using In as a solvent in the atmosphere of NH_3 . The method is described in details through embodiments below.

Embodiment 1

As an atmosphere gas, NH_3 is flown at 0.2 l/min into a horizontal quartz reaction tube 1. Further, Ar is flown at 1 l/min into the horizontal quartz reaction tube 1. A graphite port 3 is provided on a graphite substrate holder 2 in the quartz reaction tube 1. Into the graphite port 3, substantially 5 g of In and 100 mg of powder or particles of GaN are thrown. After In solution is maintained at 1200 °C for one hour by an external heater 4, the port 3 is moved so as to cover a substrate 6 provided on the holder 2 with In

solution 5. And then, the above described external heater 4 is adjusted to cool the temperature at 1 °C/min so as to grow a GaN monocrystal on the substrate 6. As the substrate 6, sapphire or GaN grown on the sapphire according to CVD is used. As a result of 100-minute growth, a transparent growth layer having a thickness of approximately 10 μm is obtained. When impurity is not added, an N type GaN growth layer having a carrier thickness of $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ is obtained.

Embodiment 2

NH_3 is flown at 0.2 l/min into a vertical quartz reaction tube 7. Further, Ar is flown at 1 l/min into the vertical quartz reaction tube 7. Into a quartz crucible 8 having a diameter of 8 mm tapering towards a bottom thereof, substantially 5 g of In and 100 mg of GaN powder 9 are thrown, and then, the quartz crucible 8 is hung in the above described quartz reaction tube 7. The quartz reaction tube 7 is heated by an external heater 9 so that a temperature distribution in the quartz reaction tube 7 is as shown in FIG. 3. Then, the quartz crucible 8 is lowered at a speed of 1 mm/hour from the top of the quartz reaction tube 7 so as to grow GaN monocrystal 10 from the bottom of the quartz crucible 8. As a result of a few-hour growth, a greenish transparent crystal is obtained.

It should be noted that in the above described embodiment, an example of a liquid phase growth using In as a solvent is described, but the solvent is not limited to In. Alloy including 90 % or greater by weight of In may be used as the solvent. A similar growth can be seen by a solution such as In-Ga, In-Ge, In-Si, In-Sn, and the like.

[4. Brief Description of the Drawings]

FIG. 1 is a view schematically illustrating a configuration of a GaN liquid phase growth apparatus

according to an embodiment of the present invention;

FIG. 2 is a view schematically illustrating a configuration of a GaN liquid phase growth apparatus according to another embodiment of the present invention; and

FIG. 3 is a temperature distribution graph of a quartz reaction tube in the GaN liquid phase growth apparatus.

[Description of the Reference Numerals]

- 1: Quartz Reaction Tube
- 2: Substrate Holder
- 3: Port
- 4: Heater
- 5: In-GaN Solution
- 6: Substrate
- 7: Quartz Reaction Tube
- 8: Quartz Crucible
- 9: In-GaN Solution
- 10: GaN Crystal